

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 27.703

Classification internationale N° 1.459.019

09 c // C 08 k



## Pigments modifiés en surface.

Société dite : SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES SILICATES SPÉCIAUX SIFRANCE résidant en France (Seine).

Demandé le 9 août 1965, à 14<sup>h</sup> 48<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 octobre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 47 du 18 novembre 1966.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention est relative à des pigments minéraux finement divisés, se présentant sous la forme de particules, modifiés par des amino-organosilanes, ainsi qu'au procédé de préparation de ces pigments.

Lorsque des pigments minéraux sont modifiés par des silanes conformément à la présente invention, les propriétés qui leur sont conférées sont telles qu'ils peuvent avantageusement être utilisés en tant que charges de résines thermodurcissables telles que les polyuréthanes, les polymères époxy, les polymères de mélamine, les polymères phénoliques, les polymères d'urée-formaldéhyde, les polyesters non-saturés, ainsi que d'autres polymères et élastomères tels que les polyéthylènes, les polypropylènes, les polystyrènes, les polyesters saturés, les polyamides les composés polyvinyliques, les polyisoprènes, les polybutadiènes, les polystyrènes-butadiènes, et analogues.

L'on peut également avantageusement utiliser les pigments modifiés en tant que charges du papier, des peintures, des vernis, des encres et des enduits pour papier.

L'utilisation de ces pigments minéraux finement divisés sous forme particulaire, modifiés, confère des propriétés physiques améliorées aux supports auxquels ils sont incorporés.

Les pigments minéraux modifiés par des amino-organosilanes, présentent une affinité pour les colorants directs et peuvent conférer différentes couleurs à leurs supports.

La présente invention a pour but de pourvoir à des pigments modifiés pouvant notamment être utilisés en tant que charges; elle vise en particulier des pigments modifiés qui peuvent être teints à l'aide de teintures directes et peuvent être utilisés en tant que charges aptes à conférer une couleur.

La présente invention a en outre pour but de pourvoir à des pigments modifiés qui peuvent être utilisés en tant que charges dans des applications

dans lesquelles ils ne donnaient pas satisfaction antérieurement.

La présente invention a pour objet des charges pouvant comporter des liaisons transversales, et capables de conférer une résistance à l'abrasion améliorée, outre qu'elles améliorent d'autres propriétés aux élastomères.

D'autres objets et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

La demanderesse a connaissance des efforts qui ont été faits dans l'art antérieur pour améliorer les propriétés des pigments de charges, en les modifiant par des organosilanes. Des modifications apportées à des pigments par des silanes organiques donnent lieu à des dispersions améliorées dans des véhicules organiques, mais de telles modifications n'augmentent normalement pas le renforcement des polymères d'addition vinyliques, à moins que l'organosilane porte des types spécifiques de non-saturation qui servent à provoquer une liaison beaucoup plus tenace entre la charge et le véhicule. En tous cas, tous ces pigments modifiés conformément à l'Art antérieur, sont rendus hydrophobes par modification par des organosilanes saturés ou non et, de plus, de tels pigments modifiés par des silanes ne constituent pas des agents de renforcement de valeur dans les résines thermodurcissables saturées.

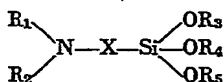
La demanderesse a trouvé à présent qu'en modifiant les pigments de charges par des amino-organosilanes saturés, l'on améliore le renforcement d'un grand nombre de polymères d'addition vinyliques, et de polymères thermodurcissables, du fait de la formation d'une liaison chimique forte entre le pigment de charge et le polymère. La liaison est créée à l'aide de la surface des pigments, qui est modifiée par les fonctions amines. Il est surprenant de constater que la modification par un amino-organosilane améliore le renforcement tant des polymères d'addition vinyliques que des polymères thermodurcissables.

bles, alors que les charges modifiées par des organosilanes non saturés n'exercent généralement d'action que dans le cas de polymères d'addition vinyliques non saturés. Un autre avantage important des charges modifiées par un amino-organosilane réside dans le fait que ces dernières sont habituellement hydrophiles, alors que les charges modifiées par un silane, antérieurement connues, sont hydrophobes.

L'on peut préparer les pigments modifiés conformes à l'invention, en dissolvant la quantité voulue d'amino-organosilane, dans un solvant approprié, en ajoutant le pigment, puis en chauffant jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La quantité d'agent modificateur, ajoutée dépend du pigment particulier que l'on désire modifier, et de l'usage auquel il est destiné. Une quantité qui peut atteindre 15 % environ en poids d'agent modificateur est généralement suffisante dans la plupart des cas.

Un procédé particulièrement efficace de modification des pigments, conformément à la présente invention, consiste à sécher par pulvérisation des bouillies de pigments dans lesquelles l'on a dispersé un ou plusieurs amino-organosilanes. Le procédé de séchage par pulvérisation assure une répartition uniforme de l'agent modificateur sur le pigment et sèche pratiquement instantanément l'agent modificateur sur le pigment, ce qui provoque la prise dudit agent modificateur.

Les composés mis en œuvre pour modifier les pigments, peuvent être définis par la formule suivante :



Dans laquelle :

$R_1$  représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle, aryle, cycloalcoyle ou alcoylaryle;

$R_2$  représente de l'hydrogène, un radical alcoyle, aryle, cycloalcoyle, ou alcoylaryle;

$R_3$  représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle inférieur, aryle, alcoylaryle inférieur, ou aryl-alcoyle inférieur;

$R_4$  représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle inférieur, aryle, alcoylaryle inférieur ou aryl-alcoyle inférieur;

$R_5$  représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle inférieur, aryle, alcoylaryle inférieur ou aryl-alcoyle inférieur, et

X représente un radical alcoylidène, arylène, alcoylarylène, arylalcoylidène, cycloalcoylidène dans la chaîne duquel un azote secondaire et/ou tertiaire est présent, et/ou un azote primaire, secondaire et/ou tertiaire est lié à la chaîne.

Certains de ces amino-organosilanes sont détruits conjointement avec leurs procédés de préparation, dans les brevets américains n<sup>os</sup> 2.832.754, 2.930.809, 3.007.957 et 3.020.302. Parmi les amino-organosi-

lanes disponibles dans le commerce, l'on compte le gamma-aminopropyltriéthoxysilane et un aminosilane qui est un gamma-aminopropyltriéthoxysilane modifié, vendus tous deux par l'Union Carbide Corporation, N. Y., N. Y., sous les désignations respectives de « A-1100 » et de « Y-2967 », et un silane présentant deux fonctions amines, vendu sous la désignation de « Z-6020 » par la Dow Corning Corporation, Midland, Michigan.

Les pigments qui peuvent avantageusement être modifiés conformément à la présente invention, sont des pigments minéraux finement divisés sous forme particulière, tels que, par exemple, des composés minéraux du silicium, notamment les silices hydratées ou anhydres, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, les silicates calco-magnésiens, les silicates de baryum, les silicates d'aluminium, les aluminosilicates de sodium, les aluminosilicates de calcium, les aluminosilicates calco-sodiques; les argiles telles que les kaolins, notamment la dickite, la kaolinite et la nacrite, l'halloysite, les montmorillonites, notamment les bentonites de sodium et de magnésium les zéolites synthétiques ou naturelles; différents oxydes et carbonates métalliques tels que l'oxyde de zinc, l'alumine, l'oxyde de titane ou la magnésie, le carbonate de calcium, et différents pigments qui ne sont pas blancs tels que le carbone-black, le sulfure de zinc, l'oxyde ferrique et analogues.

Toutes les charges ci-dessus sont disponibles à l'échelle industrielle et contiennent les substances suivantes, qui sont toutes finement divisées sous forme particulière :

Le « zéolex », marque déposée qui est un pigment finement divisé d'aluminosilicate de sodium précipité, dont les particules présentent des dimensions qui sont des sous-multiples du micron; ce pigment a été décrit dans les brevets américains n<sup>os</sup> 2.739.073 et 2.848.346;

Le « zéosil », marque déposée, qui sont des silices hydratées précipitées, très finement divisées, dont les particules présentent des dimensions qui sont des sous-multiples du micron; ces silices ont été décrites dans les demandes de brevets déposées aux USA respectivement le 10 octobre 1961 sous le numéro provisoire 144.168 et le 3 novembre 1961 sous le numéro provisoire 149.964;

Le « suprex », marque déposée, qui est une argile de kaolin flottée à l'air comportant des particules tabulaires dont 87 à 92 % ont moins de 2 microns;

L'« aromex », marque déposée, qui est un carbone-black fourneau intermédiaire présentant une très grande résistance à l'abrasion;

L'« essex », marque déposée, qui est un noir fourneau semi-renforçant;

Le « silène EF », marque déposée, qui est un silicate de calcium hydraté, précipité, dont les particules sont de dimensions très fines;

Le « hi-sil », marque déposée, qui est une silice hydratée précipitée dont les particules présentent de très faibles dimensions;

La « celite », marque déposée, qui est une terre d'infusoires dont le principal constituant est de la silice hydratée;

L'« alumine C », marque déposée, qui est un oxyde d'aluminium hydraté dont les particules présentent de faibles dimensions;

Le « kadox », marque déposée, qui est une charge d'oxyde de zinc;

Le « titanox », marque déposée, qui est un pigment de dioxyde de titane de qualité commerciale;

Le « cab-o-sil », marque déposée, qui est une silice anhydre très finement divisée;

Le « ludox », marque déposée, qui est une silice précipitée dont les particules sont de très faibles dimensions.

Les exemples qui vont suivre illustrent des procédés typiques à l'aide desquels on obtient différents pigments modifiés en surface, conformément à la présente invention.

*Exemple 1.* — L'on dissout 8 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane dans 3,3 litres de benzène dans un ballon à fond rond de 5 l. L'on ajoute à cette solution 400 g de carbone-black, et l'on chauffe à reflux durant 2 h le mélange résultant. Le produit résultant contient 2 % d'agent modificateur rapporté au poids du carbone black.

*Exemple 2.* — L'on modifie du « suprex » par 1,0 % en poids de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, en ajoutant la quantité appropriée de l'agent modificateur, et en utilisant l'eau comme solvant, puis en ajoutant l'argile et en chauffant à reflux durant 2 h 1/2. L'on récupère les produits et on les sèche. L'on répète cet exemple en utilisant successivement 2,0 % à 3,0 % de gamma-amino-propyltriéthoxysilane.

*Exemple 3.* — L'on modifie du « zéolex 23 » par 1 % en poids de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, en ajoutant le « zéolex » à une solution de l'agent modificateur dans du benzène et en chauffant à reflux durant 2 h 1/2. L'on récupère et l'on sèche le produit.

*Exemple 4.* — L'on modifie le « suprex » par un silane présentant deux fonctions amine, désigné par « Z-6020 », à raison de 1 % de ce dernier, en ajoutant 1,51 kg de « Z-6020 » à 302 kg d'eau, sous agitation. L'on ajoute lentement 150 kg de « suprex » à la solution tout en poursuivant l'agitation jusqu'à ce que l'on ait obtenu une lame homogène d'argile. L'on sèche ensuite la lame d'argile par pulvérisation dans un séchoir pulvérisateur conique de 2,13 m qui fonctionne à une température d'admission de 316 °C et à une température de sortie de 121 °C. L'on obtient une argile finement pulvérisée, chimiquement modifiée. L'on reproduit cet exemple

avec 2,0 % et 3,0 % d'agent modificateur du « suprex ».

*Exemple 5.* — L'on produit l'exemple 4 en utilisant à la place du « Z-6020 », du « Y-2967 » qui est un aminosilane qui est un gamma-aminopropyltriéthoxysilane modifié.

*Exemple 6.* — L'on produit l'exemple 4 en utilisant à la place du « Z-6020 », le « A-1100 » qui est un gamma-aminopropyltriéthoxysilane.

*Exemple 7.* — L'on modifie le « suprex » par 1 % de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, en ajoutant 10 g de ce dernier à 3,5 litres de benzène, puis en ajoutant 1 kg de « suprex » et en chauffant le tout à reflux durant 3 h. L'on récupère et l'on sèche l'argile modifiée. L'on reproduit cet exemple en utilisant successivement 2 et 3 % de gamma-aminopropyltriéthoxysilane à la place de 1 %.

*Exemple 8.* — L'on produit l'exemple 7 en utilisant à la place du gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le « Z-6020 ».

*Exemple 9.* — L'on reproduit l'exemple 7 en utilisant le « Y-2967 » à la place du gamma-aminopropyltriéthoxysilane.

Les exemples qui précèdent illustrent la facilité avec laquelle on modifie différents pigments minéraux par des amino-organosilanes.

L'on a reproduit les exemples en utilisant chacun des pigments mentionnés plus haut, pour obtenir des pigments modifiés présentant des propriétés analogues à celles décrites ci-après.

Bien que l'on n'ait cité à titre d'exemple que trois agents modificateurs, il va de soi qu'on ne l'a fait que par commodité, tous les agents modificateurs mentionnés dans les présentes demandes étant englobés dans le cadre de la présente invention.

Les propriétés physiques des différents pigments décrits dans la présente demande sont modifiées de façon sensible par le groupe de silanes décrit conformément à la présente invention. Par exemple, lorsque l'on modifie du kaolin, l'on observe un changement extraordinaire de ses propriétés. Là où, antérieurement, le kaolin n'avait pas d'affinité sensible pour les colorants directs, il est à tel point modifié en mettant en œuvre le procédé qui fait l'objet de la présente invention, qu'il peut aisément être teint à l'aide de colorants directs. L'on peut utiliser les kaolins comme charges de polyuréthanes là où on ne pouvait pas les utiliser avant de les modifier, car ils empêchaient la prise en masse du polymère. C'est ce qui ressort du tableau 1 dans lequel l'on a utilisé la formule suivante :

« Vibrathane 5003 » (1).....	100 parties
Acide stéarique .....	0,25 partie
« Di-Cup 40 C » (2).....	5 parties
Argile.....	60 parties

(1) C'est un polyuréthane fabriqué par la Naugatuck Chemical Division de la US Rubber Company.

(2) C'est un agent de polymérisation producteur de liaisons transversales, obtenu par la Hercules Powder Company.

L'on mélange les composés sur un broyeur de laboratoire de 15,24 cm à 30,5 cm, et on les fait prendre en masse durant 30 mn à 152 °C sauf pour

l'essai d'abrasion NBS où la prise en masse a duré 60 mn à 152 °C.

TABLEAU I

	Témoïn	« SUPREX »	Exemple 2		
			« SUPREX » + 1 % de modificateur	« SUPREX » + 2 % de modificateur	« SUPREX » + 3 % de modificateur
Parties de charge/100 parties de polymère .....	Néant	60	60	60	60
Résistance à la traction en kg/cm <sup>2</sup> .....	366,80	Pas de prise en masse	257,6	253,9	258,8
Allongement, % .....	500	»	470	425	265
Tension, 300 %, en kg/cm <sup>2</sup> .....	58,1	»	144,9	223,3	—
Dureté Shore A .....	56	»	71	71	75
Abrasion NBS, % de la normale .....	129	»	122	172	202

Les résultats ci-dessus illustrent l'amélioration des propriétés du polyuréthane comportant une charge de kaolin modifié, par rapport à ce qu'elles sont lorsqu'il s'agit du composé chargé de kaolin non modifié et du composé non chargé. Il y a lieu de remarquer, par exemple, que la résistance à l'abrasion augmente en fonction de l'augmentation de la modification apportée au kaolin. Il ressort également de ce tableau que le kaolin non modifié ne convient pas en tant que charge des polyuréthanes, puisque le polymère n'a pu se prendre en masse. L'utilisation du kaolin modifié, non seulement améliore les propriétés du polyuréthane, mais réduit également le prix de revient de la matière première, puisque la charge est beaucoup moins coûteuse que le polymère.

(Voir tableau II, page suivante)

Le tableau 2 fait apparaître des améliorations extraordinaires des propriétés du polyuréthane chargé d'argiles modifiées par un amino-organo-silane.

Lorsque l'on utilise du carbone-black comme charge dans la composition du caoutchouc, l'on obtient, par comparaison avec le carbone black non modifié, de bons résultats avec une modification de 2 % en poids à l'aide de gamma-aminopropyltriéthoxysilane.

Les résultats énoncés dans le tableau 3 se rap-

portent à des essais effectués sur la composition suivante :

	Parties/ 100 RHC
Feuille fumée .....	100,0
Carbone black ISAF .....	45,0
Oxyde de zinc .....	3,0
Acide stéarique .....	3,0
Goudron de pin .....	3,0
« AGE RITE HP » (1) .....	1,0
NOBS Spécial (2) .....	0,35
Soufre .....	2,75
TOTAL .....	158,10

(1) C'est un anti-oxydant contenant de la phényl-bétanaph-tylamine et de la N, N'-diphényl-para-phénylène-diamine.  
(2) C'est un accélérateur contenant du N-oxydiéthylène-benzothiazol-2-sulfénamide.

L'on mélange les fractions sur un malaxeur Banbury à une vitesse  $\neq 1$ , une pression du vérin de 2,11 kg/cm<sup>2</sup>, et une température initiale de 52 °C; la traction finale est malaxée sur un broyeur de 15,24 à 30,5 cm et la température de l'eau à l'admission est de 70 °C. Le composé est pris en masse durant 70 mn à 135 °C, durant l'essai. Les résultats sont réunis dans le tableau 3 ci-après.

TABLEAU III

Pigment	Modificateur	Modules, en kg/cm <sup>2</sup>	Résistance à la traction	Abrasion Huber-Willis
Carbone black ISAF témoin .....	% Néant	124,6	321,3	100,0
Carbone black ISAF .....	2 % de gamma-amino-propyltriéthoxysilane	137,9	330,4	107,9

TABLEAU II

Argiles de « SUPREX » modifiées dans du « VIBRATHANE 5003 »

Propriétés physiques	Prise en masse à 152 °C en minutes	Ténolite sans charge	Ténolite à charge de « SUPREX »	Exemple 2		Exemple 4	Exemple 8	Exemple 9
				1 % de modificateur dans l'eau	2 % de modificateur dans l'eau			
Module 200 %	30 60 75	430 500 510	1 270 1 310 1 330	1 340 1 530 1 480	2 900 2 990 2 820	- 2 890 -	2 900 1 710 2 860	1 710 - 1 840
Module 300 %	30 60 75	830 1 050 1 040	1 570 1 640 1 630	2 070 2 220 2 520	3 190 3 340 3 200	- 3 330 -	3 270 3 270 3 240	2 060 2 090 2 170
Résistance à la traction	30 60 75	5 240 4 890 5 320	4 340 3 850 3 640	3 680 3 920 3 560	8 770 8 490 8 510	2 960 3 620 -	3 470 3 290 3 240	4 040 3 610 3 950
Allongement	30 60 75	500 440 450	570 525 505	470 450 440	425 335 370	190 360 -	365 315 300	560 500 510
Dureté Shore A	30 60 75	56 59 59	72 74 74	71 73 73	71 73 73	75 76 -	75 76 76	70 71 71
Essai de déchirement d'une pièce en forme de croissant	30 60 75	65 68 73	285 270 243	280 230 231	238 243 225	225 205 -	235 193 193	303 220 225
Indice d'abrasion, %	60 75	74,8 80,3	63,6 62,2	77,2 87,4	109,5 137,0	143,5 105,5	131,4 152,1	68,2 81,5
Dureté Shore A	60 75	55 56	71 73	72 73	75 75	76 76	76 76	71 72
Abrasion NBS (gomme = 100 %)	60 75	100 107	85 83	103 117	147 183	192 141	176 204	91 109
Déformation par compression, 22 h/70 °C	60 75	5,5 5,1	34,0 36,7	17,5 16,5	11,3 12,0	10,1 9,5	12,0 11,0	25,0 23,9
Viscosité Mooney ML 4'. Flambage Mooney MS	100 180	44 23	60 26	65 20	65 16	83 12,5	65 18	64 23

Ces données indiquent que lorsque l'on modifie le carbone black par des quantités contrôlées de modificateur les propriétés que confère ce dernier au caoutchouc sont améliorées en ce qui concerne le coefficient d'élasticité (module), la résistance à la traction et la résistance à l'abrasion.

Lorsque l'on utilise du « zéolex » modifié comme charge des composés à base de caoutchouc, celui-ci confère au caoutchouc des propriétés améliorées de module, de résistance à la traction, de résistance au déchirement, et de résistance à l'abrasion, par comparaison aux propriétés du caoutchouc chargé de « zéolex » non modifié. Les résultats réunis dans le tableau 4 sont relatifs à la composition suivante :

(Voir tableau colonne ci-contre)

L'on mélange la composition dans un malaxeur Banbury à vitesse  $\neq 1$ , la pression du vérin étant de 2, 11 kg/cm<sup>2</sup> et la température initiale étant de 52 °C. L'on malaxe la fraction finale sur un broyeur de 15,24 à 30,5 cm et la température de l'eau à l'admission est de 70 °C. Le composé est

	Parties/ 100 RHC
« GRS 1502 » (1).....	100,0
« PLIOLITE S 6 B » (2).....	20,0
Oxyde de zinc .....	3,0
Acide stéarique .....	2,0
« CUMAR MH 2-1/2 » (3).....	7,5
« ZEOLEX 23 ».....	66,6
« SANTOCURE » (4).....	2,0
« DOTG » (5).....	1,0
Soufre .....	2,5
<b>TOTAL.....</b>	<b>204,5</b>

(1) Emulsion de copolymère constituée par 23,5 % de styrène et 76,5 % de butadiène.  
 (2) Un copolymère styrène-butadiène à teneur élevée en styrène.  
 (3) Résine de para-coumarone-indène.  
 (4) Accélérateur constitué par du n-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfamide.  
 (5) Di-ortho-tolylguandine.

pris en masse à 141 °C, lors de l'essai. Les résultats sont réunis dans le tableau 4.

TABLEAU IV

Prise en masse en minutes	Module 200 %	Module 300 %	Module 400 %	Résistance à la traction	Allongement
Pigment « ZEOLEX 23 » non modifié témoin					
5	80	—	—	80	280
10	80	—	—	80	280
15	470	650	860	1 300	605
20	720	1 000	1 350	1 640	460
30	750	1 060	1 450	1 560	420
Pigment « ZEOLEX 23 » modifié par 10 % de gamma-aminopropyltriéthoxysilane					
5	690	1 010	1 340	1 970	580
10	910	1 300	1 710	2 480	550
15	1 010	1 400	1 820	2 360	510
20	1 070	1 480	1 920	2 280	470
30	1 090	1 480	1 940	2 360	480

Pigment	Coefficient d'abrasion (1)			Dureté Shor		
	10'	15'	20'	10	15'	20'
« ZEOLEX 23 » témoin.....	Pas de prise en masse	41,5	47,5	60	72	77
« ZEOLEX 23 » modifié .....	61,7	63,0	62,3	76	76	77

Pigment	Résistance au déchirement, moyenne			
	5	10'	15'	20'
« ZEOLEX 23 » témoin .....	37,5	38,5	174	160
« ZEOLEX 23 » modifié.....	216,5	193,5	195	187,5

(1) % d'échantillon NDS standard.

(1) % d'échantillon NDS standard.

Les résultats font apparaître que le « zéolex 23 » modifié par le gamma - aminopropyltriéthoxysilane prend en masse plus rapidement que le « zéolex 23 » non modifié utilisé comme charge du caoutchouc; de plus son coefficient d'élasticité est supérieur, sa résistance à la traction est augmentée et, sa résistance au déchirement ainsi que sa résistance à l'abrasion sont améliorées.

Il y a lieu de remarquer que les propriétés physiques et les propriétés électriques à l'état humide de résines chargées, peuvent être sensiblement améliorées en traitant les charges conformément à la présente invention.

La demanderesse a trouvé qu'en plus de ce qui a été décrit plus haut, les propriétés des pigments modifiés sont affectées par le solvant mis en œuvre dans leur préparation.

Les propriétés des carbone-blacks, des argiles et des silicates modifiés, dans les styrènes aqueux tels que ceux qui ont été décrits à l'exemple 2, diffèrent de façon sensible des propriétés des mêmes pigments modifiés dans des systèmes non-aqueux du type de ceux décrits aux exemples 1 et 3. Pour démontrer ces différences, l'on a utilisé pour réaliser des composés du caoutchouc à l'aide de la formule ci-après, de l'argile « suprex » conforme à

l'exemple 2 et de l'argile « suprex » modifiée dans un solvant non-aqueux, conformément à ce qui est décrit à l'exemple 7.

	Parties en poids
Feuille fumée (1).....	100
Argile (telle que spécifiée dans le tableau V).....	104
Oxyde de zinc.....	5
Soufre.....	3
Captax.....	1
Acide stéarique.....	4

(1) Caoutchouc naturel.

On mélange les composés dans un broyeur de laboratoire de 15,24 à 30,5 cm, puis l'on fait prendre en masse à 127 °C, pour obtenir des prises en masse au bout de 30 mn, 45 mn et 60 mn pour chacun.

Le tableau 5 ci-après compare les coefficients d'abrasion et les taux d'élasticité à 200 % de chacun des matériaux soumis à l'essai.

TABLEAU V

Argile	Coefficient d'abrasion			Module 200 %		
	30'	45'	60'	30'	45'	60'
	%	%	%	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>
« SUPREX » témoin.....	55,0	55,9	53,7	53,20	67,2	69,3
« SUPREX » à 3 % de modificateur (benzène).....	72,8	68,6	65,2	140	144,9	151,9
« SUPREX » à 3 % de modificateur (eau).....	84,6	85,5	70,7	121,8	137,9	139,3

Les résultats mentionnés dans le tableau 5 indiquent clairement que les argiles modifiées conformément à l'invention confèrent aux compositions de caoutchouc des propriétés supérieures lorsqu'elles sont utilisées comme charges dans celles-ci. Ces résultats démontrent également que les argiles modifiées dans un système aqueux confèrent une résistance supérieure à l'abrasion et un taux d'élasticité inférieur à celui des argiles modifiées dans un système non-aqueux.

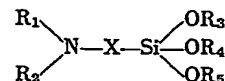
Bien que l'on ait utilisé du caoutchouc naturel dans les formules soumises à l'essai dans le tableau 5, les essais ont également été effectués, avec des résultats analogues, à partir de formules contenant du caoutchouc-styrène-butadiène, des polyuréthanes et du polybutadiène.

Il va de soi que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre d'illustration de l'invention et que des variantes peuvent être apportées sans s'écarter de l'esprit de l'invention.

## RÉSUMÉ

L'invention concerne :

1° Un pigment minéral finement divisé sous forme particulaire, modifié en surface par jusqu'à 15 %, par rapport au poids du pigment sec, d'un amino-organosilane de formule :



dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle, aryle, cycloalcoyle ou alcoylaryle;

R<sub>2</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle aryle, cycloalcoyle, ou alcoylaryle;

R<sub>3</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle inférieur, aryle, alcoylaryle inférieur, ou aryl-alcoyle inférieur;

R<sub>4</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical al-

coyle inférieur, aryle, alcoylaryle inférieur ou aryl-alcoyle inférieur;

R<sub>3</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle inférieur, aryle, alcoylaryle inférieur ou aryl-alcoyle inférieur, et

X représente un radical alcoylidène, arylène, alcoylarylène, arylalcoylidène, cycloalcoylidène dans la chaîne duquel un azote secondaire et/ou tertiaire est présent, et/ou un azote primaire, secondaire et/ou tertiaire est lié à la chaîne.

2° Des modes de réalisation du pigment selon 1°, caractérisés notamment par les points suivants qui peuvent être pris séparément ou en diverses combinaisons :

a. La charge particulaire finement divisée est choisie dans le groupe qui comprend les silices, les silicates, les oxydes, les carbonates, les sulfures, les carbone-blacks et les argiles;

b. L'amino - organosilane est le gamma - aminopropyltriéthoxysilane;

c. L'amino-organosilane est un silane présentant deux fonctions amines;

d. L'amino - organosilane est un amino - silane qui est un gamma - aminopropyltriéthoxysilane modifié;

e. Le composé est une silice hydratée finement divisée sous forme particulaire, modifiée en surface par jusqu'à 15 % en poids, par rapport au poids de la silice, de gamma-aminopropyltriéthoxysilane;

f. Le pigment modifié en surface est constitué par de l'amino - silicate de sodium, finement divisé, sous forme de particules, modifié en surface par jusqu'à 15 % en poids, par rapport au poids du pigment, de gamma - aminopropyltriéthoxysilane;

g. Le pigment est constitué par du carbone-black finement divisé sous forme de particules modifié par jusqu'à 15 % en poids, par rapport au poids du carbone-black, de gamma - aminopropyltriéthoxysilane;

h. Le pigment est constitué par de l'argile de kaolin finement divisée sous forme de particules, modifiée en surface jusqu'à 15 % en poids, rap-

portés au poids de l'argile de kaolin, de gamma-aminopropyltriéthoxysilane;

i. L'argile de kaolin est modifiée par un silane présentant deux fonctions amines;

j. L'argile de kaolin est modifiée par un amino-silane qui est un gamma - aminopropyltriéthoxysilane modifié.

3° A titre de produit industriel nouveau un composé dont l'on désire améliorer les propriétés, dans lequel est finement dispersée une charge choisie dans le groupe qui comprend les silices, les silicates naturels ou synthétiques, les oxydes métalliques, les carbonates, les sulfures, les carbone blacks et les argiles, ladite charge étant modifiée en surface par jusqu'à 15 % en poids, par rapport au poids de la charge, d'amino - organosilane.

4° Des modes de réalisation du composé selon 3° caractérisés notamment par les points suivants :

a. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est du caoutchouc;

b. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est du polyuréthane;

c. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est une résine époxy;

d. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est un polymère de mélamine;

e. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est un polymère phénolique;

f. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est un polymère urée-formaldéhyde;

g. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est un polyester;

h. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est une polyoléfine;

i. Le composé dont on désire améliorer les propriétés est un composé polyvinyle.

Société dite :

**SOCIÉTÉ FRANÇAISE  
DES SILICATES SPÉCIAUX SIFRANCE**

Par procuration :

**ARMENGAUD aîné**